

PCT/JPC3/16702

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 1月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-000220

[ST. 10/C]: [JP2003-000220]

出 願 人
Applicant(s): 東レ株式会社

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

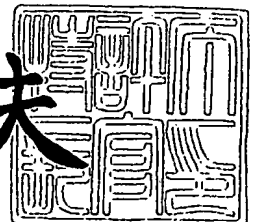
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 21E28120-A

【提出日】 平成15年 1月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/36

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 恒川 哲也

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 中森 ゆかり

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 町田 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 榊原 定征

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸配向積層フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 層からなる二軸配向積層フィルムであって、該フィルムを構成する少なくとも 1 層が、網目構造を有する層（A 層）であることを特徴とする二軸配向積層フィルム。

【請求項 2】 前記 A 層を形成する樹脂 A が、液晶性ポリマーを 20 重量%以上、90 重量%以下の重量分率で含有していることを特徴とする請求項 1 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 3】 前記 A 層が該層中に多くの空隙を含有していることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 4】 前記 A 層の厚みがフィルム全体の厚みの 1～90%であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 5】 前記 A 層の両外面に熱可塑性樹脂 B からなる層が積層されていることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 6】 熱可塑性樹脂 B が、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ乳酸から選ばれる少なくとも一種からなる樹脂を含むことを特徴とする請求項 5 記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 7】 フィルムの熱膨張係数が、 $3 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $45 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の二軸配向積層フィルム。

【請求項 8】 フィルムの長手方向および幅方向のヤング率が、 2 GPa 以上、 7 GPa 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の二軸配向積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐熱性、熱寸法安定性に優れた二軸配向積層フィルムに関するもの

であり、回路基板、磁気記録媒体、工程紙・離形材料、製版印刷材料、光学・ディスプレイ材料などの各種工業材料用途において好適に使用できる熱可塑性樹脂フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルフィルムは、他の素材では得られない大面積のフィルムの連続生産が可能であり、その強度、耐久性、透明性、柔軟性、表面特性の付与が可能などの特徴を活かして、磁気記録媒体、回路材料、製版・印刷材料等の各種工業材料用、農業用、包装用、建材用などの大量に需要のある各種分野で使用されている。

【0003】

近年、携帯電話などの電子機器の技術進歩に伴って、プレキシブルプリント回路基板（FPC）の需要が急激に伸びており、更にこうした機器の小型化、軽量化に対応してFPCの薄膜化が進んでいる。このため、FPC用の銅貼りポリイミドフィルムやポリイミドフィルムの薄膜化も同時進行しているが、これによってフィルムの剛性自体が低下してFPCを製造する際の加工が困難になる。そこで、この加工時の取り扱いを簡便にするため、加工終了後に剥離・除去できる微粘着性の補強用フィルムを予め貼り付けて剛性を持たせる方法が用いられている。このような方法によるFPC製造では、補強用フィルムを張り付けた状態で加熱プレス処理したり、キュアする工程があるが、銅貼りポリイミドフィルムと比較してポリエステルフィルムは熱膨張係数が大きく、熱寸法安定性が十分でないため、FPC製造工程途中で、熱変形を起こして反り返ったり、平面性が悪化するなどの問題が発生していた。そこで、補強用フィルムのガラス転移温度を高めたり、配向度を高めて熱膨張係数を小さくする等の方法が考えられている（特願平2002-194865）が、加工性が十分でなかったり、フィルムを高度に配向させる際にフィルム破れが発生し易く、生産性も必ずしも良好ではなかった。

【0004】

また、電気、電子部品分野において、機器の小型化や高機能化の観点から、ハ

ンダ耐熱性、熱および湿度に対する高寸法安定性、低吸水性および高周波特性などの諸特性が高次元でバランス化した絶縁基材への要求が増加しているが、その有望素材であるポリフェニレンサルファイドフィルムにおいても上記ポリエステルと同様の問題があった。すなわち、ポリフェニレンサルファイドは耐熱性に優れる、吸水による寸法変化が小さい、等の利点を有するため、回路用成形基板を製造するための樹脂として検討されているが、熱膨張係数が大きいため、ガラス繊維や粒状の無機充填材を添加して熱膨張係数を抑える必要があった（特許文献 1、2）。しかし、これらの方法は、必ずしも満足のいくものではなく、また、平面性や表面平滑性、さらにはコスト面で問題を抱えており、新規な手法の開発が望まれていた。

【0005】

【特許文献 1】 特開平 5-310957 号公報

【特許文献 2】 特許 2952923 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題を解決し、熱膨張係数が小さく、熱寸法安定性、表面性および生産性にも優れる高品質のフィルムを提供することを目的とするものであり、回路基板をはじめとする各種工業材料用途で有用な二軸配向積層フィルムを提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ポリエステルやポリフェニレンスルフィド等からなる熱可塑性樹脂フィルムの熱膨張係数を低減させ、熱寸法安定性を高める方法について鋭意検討した。その結果、それら熱可塑性樹脂フィルム層の表面に隣接する層を、熱膨張係数が小さい材料を特定の条件で含有し網目状構造が形成された層とすることにより、本発明の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、少なくとも 2 層からなる二軸配向積層フィルムであって、該フィルムを構成する少なくとも 1 層が、網目構造を有する層（A 層）であることを特徴とする二軸配向積層フィルムを骨子とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】


本発明でいう網目構造を有する層（A層）は、その層中の面を電子顕微鏡レベルの倍率で拡大することによって、図1、2に示すような網目構造が観察される層である。この網目構造は、フィルム層内で、フィブリル状、ロッド状、または数珠状形態の線状構成要素が網目状または擬網目状に連なった形態をなしている構造であり、フィルム層内の面、例えば、フィルム表面に平行な面において長手方向及び／又は幅方向に連なった（擬）網目状が観察されるものである。この網目構造において、網目を構成する要素が湾曲していてもよいし、また、本発明の効果を特に阻害しない限りにおいて、部分的にその連なりが切れていてもよい。また、該網目構造はフィルムの厚み方向に重なっていてもよい。この網目構造における線状構成要素を形成する物質は、A層を構成する樹脂A自体であってもよいし、その樹脂A中に含有される一部の物質であっても構わない。

【0009】

前記したフィブリル状、ロッド状、または数珠状等の線状構成要素の径、すなわち、透過型電子顕微鏡写真で観察されるこれらの線状構成要素の短径は、5 nm以上、100 μ m以下であることが好ましく、50 nm以上、10 μ m以下がさらに好ましく、0.1 μ m以上、5 μ mが最も好ましい。上記線状構成要素の径は細くてもよいが、5 nm未満のような細さは實際上非常に実現困難である。一方、線状構成要素の径が100 μ mを越えると、製膜性が悪化して、フィルム表面のウネリが大きくなって、フィルムの平面性が低下して、各種用途でのフィルムの加工性の観点でも問題になり易いので注意すべきである。フィルムA層中に線状構成要素の径のサイズが異なる複数の網目構造が形成されていたり、線状構成要素の内部にさらに微細な網目構造が形成されていてもよいが、それらの場合には、より大きな網目構造を形成している線状構成要素の径を上記好ましい範囲に制御すべきである。

【0010】

図1は、本発明のフィルムのA層に見られる代表的な網目構造を模式的に示す図であり、図中における黒色の太線部分が網目構造を形成する線状構成要素を示



し、また、Dはその線状構成要素の径を示す。

【0011】

図2は、後述する実施例1で得られた積層フィルムにおけるA層中で見られる網目構造を示す顕微鏡写真である。

【0012】

このような網目構造を有するA層は、後述する製造方法により設けることができるが、なかでも、液晶性ポリマーのように熱膨張係数が小さい材料をA層中に特定条件で含有させることや、二軸延伸させることが、重要な製造条件として挙げられる。

【0013】

本発明のフィルムの積層構成は、2層以上であればよく、特に限定されないが、本発明が適用できる一般的なフィルムの積層数は2～1000である。本発明のフィルムでは、本発明の効果発現ならびにフィルムの加工性および生産性の観点から、網目構造を有するA層は、B/A/B、C/B/A/B/C、C/B/A/B等の積層構成のように、フィルム厚み方向における中心部に位置する層として配置されていることが好ましい。また、A層の両外層には、同一の樹脂による同一の厚みの層（B層）が積層されてなる3層積層構成（B/A/B）がフィルム加工時の変形抑止、平面性保持の観点で特に好ましい。

【0014】

本発明のフィルムのA層を形成する樹脂組成物（樹脂A）は、液晶性ポリマーを20重量%以上、90重量%以下の重量分率で含有してなることが好ましい。液晶性ポリマーの重量分率が20重量%未満では、前記の網目構造が得られにくく、本発明で目的とする熱寸法安定性が得られないことがあり、これとは逆に90重量%を越えると、製膜破れが多発し、生産性が低下してコストアップになる場合が多いので注意すべきである。液晶性ポリマーの重量分率は、35重量%以上、85重量%以下がより好ましく、40重量%以上、80重量%以下が最も好ましい。

【0015】

本発明でいう液晶性ポリマーの種類は、熔融成形性があれば特に限定されない

が、その流動開始温度が200℃以上、360℃以下、さらには230℃以上、320℃以下であることが網目構造の形成および本発明の効果発現の観点から好ましい。

【0016】

樹脂Aを構成する液晶性ポリマー以外のポリマーは、特に限定されないが、フィルム層Aと隣接するフィルム層を構成するポリマーと同一であることがフィルム層間での接着性ならびに本発明の効果発現の観点から好ましく、フィルムA層と隣接する層がブレンド物から構成される場合には、ブレンド物を構成するポリマーの少なくとも一種と同一であることが好ましい。

【0017】

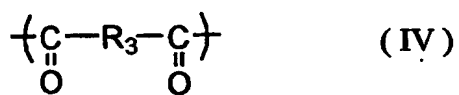
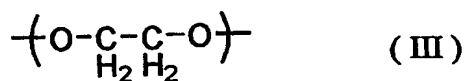
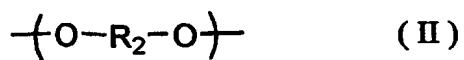
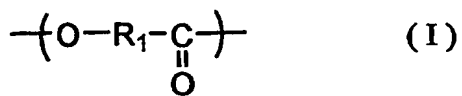
本発明で使用する液晶性ポリマーは、具体的には、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、アルキレンジオキシ単位などから選ばれた構造単位からなる共重合ポリエステルなどである。本発明では、“シベラス”（東レ（株）製）、“ベクトラ”（ポリプラスチックス（株）製）、“ゼナイト”（デュポン社製）、“スミカスーパー”（住友化学（株）製）、“ザイダー”（ソルベイ社製）、“上野LCP”（上野製薬（株）製）、“タイタン”（イーストマン社製）等、各種市販の液晶性ポリマーを適宜選択して適用することも無論可能である。

【0018】

本発明で液晶性ポリマーとして用いる好ましい共重合ポリエステルの例としては、下記（I）、（II）、（III）および（IV）の構造単位からなる共重合ポリエステル、（I）、（III）および（IV）の構造単位からなる共重合ポリエステル、（I）、（II）および（IV）の構造単位からなる共重合ポリエステル、または、それらのブレンドポリマーが挙げられる。

【0019】

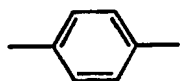
【化1】



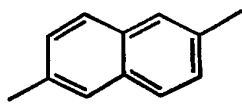
【0020】

(但し式中の R_1 は、

【化2】



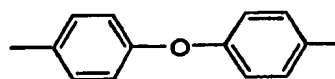
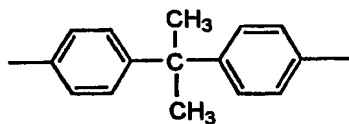
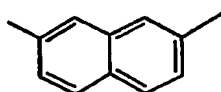
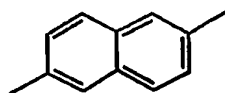
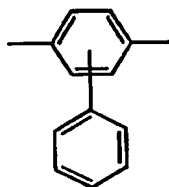
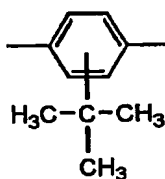
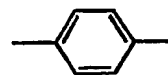
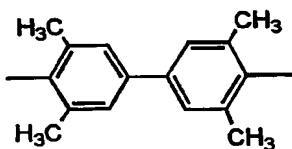
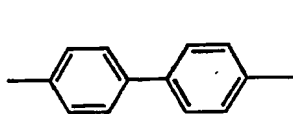
および／または



【0021】

を示し、 R_2 は

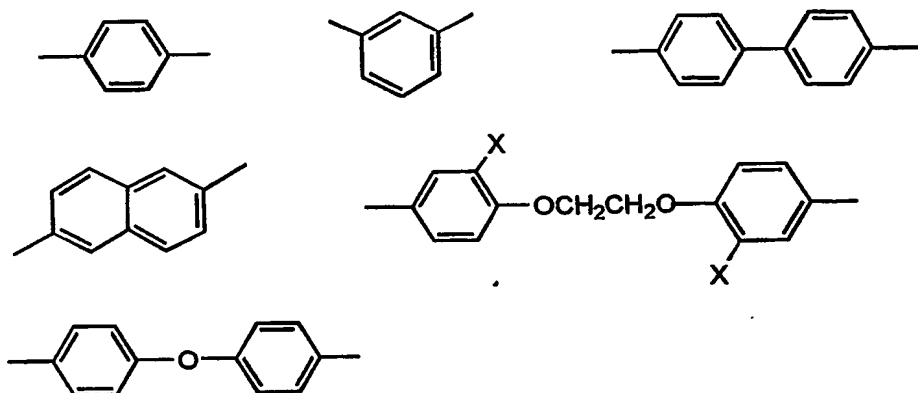
【化3】



【0022】

から選ばれた一種以上の基を示し、 R_3 は、

【化4】



【0023】

から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示す。) ここで、構造単位 [(II) + (III)] と構造単位 (IV) とは実質的に等モルである。

【0024】

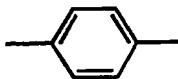
上記構造単位 (I) はp-ヒドロキシ安息香酸および/または6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸から生成したポリエステル構造単位を、構造単位 (II) は、4、4'-ジヒドロキシビフェニル、3、3'、5、5'-テトラメチル-4、4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、2、6-ジヒドロキシナフタレン、2、7-ジヒドロキシナフタレン、2、2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4、4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位 (III) はエチレングリコールから生成した構造単位を、構造単位 (IV) は、テレフタル酸、イソフタル酸、4、4'-ジフェニルジカルボン酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、1、2-ビス(フェノキシ)エタン-4、4'-ジカルボン酸、1、2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4、4'-ジカルボン酸および4、4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。

【0025】

また、上記構造単位 (I) 、 (II) および (IV) からなる共重合ポリエステル

の場合は、 R_1 が

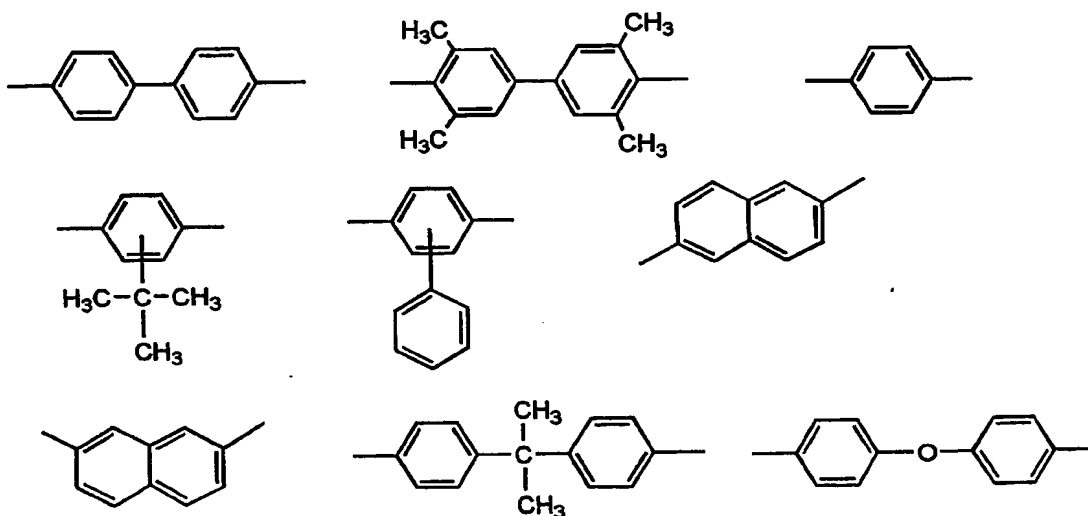
【化5】



【0026】

であり、 R_2 が

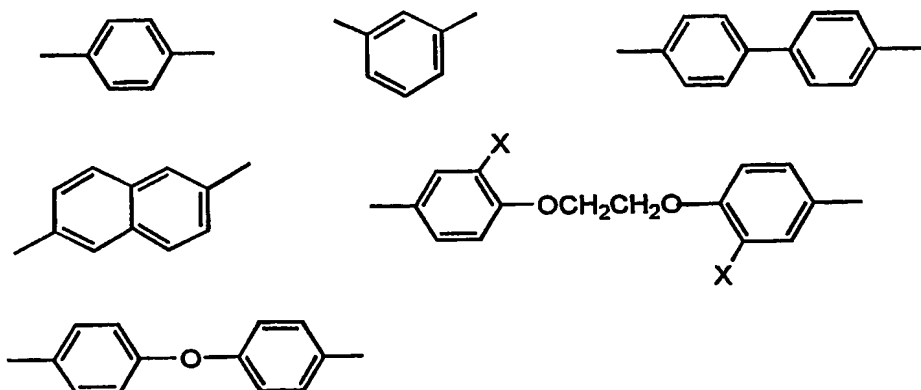
【化6】



【0027】

から選ばれた一種以上であり、 R_3 が

【化7】



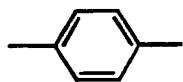
【0028】

から選ばれた一種以上であるものが好ましい。なお、式中のXは水素原子または塩素原子を示す。

【0029】

また、上記構造単位 (I)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合、 R_1 が

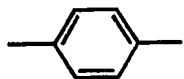
【化8】



【0030】

であり、 R_3 が

【化9】

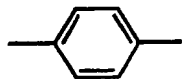


であるものが特に好ましい。

【0031】

また、上記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合、 R_1 が

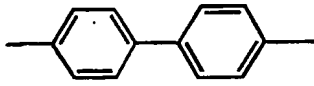
【化10】



【0032】

であり、 R_2 が

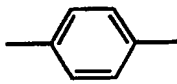
【化 1 1】



【0 0 3 3】

であり、 R_3 が

【化 1 2】



であるものが特に好ましい。

【0 0 3 4】

本発明では、共重合量を、ポリマーを形成し得る繰返し構造単位の実モル比から計算し、モル％で表す。上記好ましい共重合ポリエステルの場合には、構造単位 (I)、構造単位 (II) + (IV)、構造単位 (III) + (IV) がポリマーを形成し得る繰返し構造単位であり、これらの共重合モル比から共重合量が計算できる。

【0 0 3 5】

上記構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合は、上記構造単位 [(I) + (II) + (III)] に対する [(I) + (II)] のモル分率は 5～95 モル％が好ましく、30～90％がより好ましく、50～80 モル％が最も好ましい。また、構造単位 [(I) + (II) + (III)] に対する (III) のモル分率は 95～5 モル％が好ましく、70～10 モル％がより好ましく、50～20 モル％が最も好ましい。また、構造単位 (I) / (II) のモル比は流動性の点から好ましくは 75/25～95/5 であり、より好ましくは 78/22～93/7 である。また、構造単位 (IV) のモル数は構造単位 [(II) + (III)] のトータルモル数と実質的に等しい。

【0 0 3 6】

また、上記構造単位 (I)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステ

ルの場合は、上記構造単位 (I) は $[(I) + (III)]$ の 5～95 モル%が好ましく、50～80 モル%がより好ましい。構造単位 (IV) は構造単位 (III) と実質的に等モルである。

【0037】

さらに上記構造単位 (I)、(II) および (IV) からなる共重合ポリエステルの場合は、単独ではなく、構造単位 (I)、(II)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルおよび／または構造単位 (I)、(III) および (IV) からなる共重合ポリエステルとのブレンドポリマーとして用いることが好ましい。このブレンドポリマーの場合においても、前記同様に、構造単位 $[(I) + (II) + (III)]$ に対する $[(I) + (II)]$ のモル分率は 5～95 モル%が好ましく、30～90%がより好ましく、50～80 モル%が最も好ましい。

【0038】

以上述べた説明中の「実質的に」とは、必要に応じてポリエステルの末端基をカルボンキシル基末端あるいはヒドロキシル末端基のいずれかを多くすることができ、このような場合には構造単位 (IV) のモル数は構造単位 $[(II) + (III)]$ のトータルモル数と完全に等しくないからである。

【0039】

上記好ましい共重合ポリエステルを重縮合により製造する際には、上記構造単位 (I)～(IV) を構成する成分以外に、3、3'-ジフェニルジカルボン酸、2、2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4、4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4、4'-ジヒドロキシベンゾフェノンなどの芳香族ジオール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1、4-シクロヘキサンジオール、1、4-シクロヘキサンジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよび m-ヒドロキシ安息香酸、2、6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸および p-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割

合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0040】

上記した共重合ポリエステルの製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0041】

例えば、上記の好ましく用いられる共重合ポリエステルの製造法において、上記構造単位 (III) を含まない場合は下記 (1) および (2)、構造単位 (III) を含む場合は下記 (3) の製造方法が好ましい。

(1) p-アセトキシ安息香酸および4、4'-ジアセトキシビフェニル、4、4'-ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

【0042】

(2) p-ヒドロキシ安息香酸および4、4'-ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(3) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマ、オリゴマまたはビス (β -ヒドロキシエチル) テレフタレートなどの芳香族ジカルボン酸のビス (β -ヒドロキシエチル) エステルの存在下で (1) または (2) の方法により製造する方法。

【0043】

これらの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を添加した方が好ましい場合もある。

【0044】

本発明では、熱膨張係数の低減、誘電率の低減、およびフィルムの剛性を低下させて変形・カールを抑制する観点から、フィルムのA層が該層中に多くの空隙を含有していることが好ましい。好ましい空隙率は、使用する樹脂Aによって異

なるので特に限定されないが、A層面中の面積分率で20～80%であり、30～60%がさらに好ましい。

【0045】

フィルムA層の厚みは、フィルム全体の厚みの1～90%であることが好ましい。A層の厚みの比率が1%未満では本発明の効果を得ることが難しくなり、90%を越えるとフィルム破れが多発して生産性が低下するので注意すべきである。好ましい厚み比率は、15～70%であり、30～60%が最も好ましい。

【0046】

本発明のフィルムにおいて、前記A層の両外面に隣接するフィルム層は、熱可塑性樹脂Bからなる層（B層）であることが好ましい。この熱可塑性樹脂Bは、二軸延伸可能なポリマーであれば、特に限定されない。例えば、ポリエステル、ポリアリレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエーテルケトン、ポリケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ乳酸等の各種ポリマーおよびこれらのポリマーの少なくとも一種を含むブレンド物を挙げることができる。本発明では、二軸延伸性、本発明の効果発現の観点から、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ乳酸から選ばれる少なくとも一種からなる樹脂が好ましく、特に、ポリエステルまたはポリフェニレンスルフィドが好ましい。

【0047】

本発明で用いられるポリエステルは、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸とジオールを主たる構成成分とするポリエステルである。

【0048】

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジ

フェニルジカルボン酸、3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸等を用いることができ、なかでも好ましくは、テレフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を用いることができる。脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、ヘキサヒドロテレフタル酸、1, 3-アダマンタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等を用いることができる。これらの酸成分は1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよく、さらには、ヒドロキシエトキシ安息香酸等のオキシ酸等を一部共重合してもよい。

【0049】

また、ジオール成分としては、例えば、クロルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、p-キシレングリコールなどの芳香族ジオール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2, 2'-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を用いることができ、なかでも好ましくは、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール等を用いることができ、特に好ましくは、エチレングリコール等を用いることができる。これらのジオール成分は1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0050】

また、ポリエステルにはトリメリット酸、ピロメリット酸、グリセロール、ペンタエリスリトール、2, 4-ジオキシ安息香酸、ラウリルアルコール、イソシ

アン酸フェニル等の多官能化合物等の他の化合物を、ポリマーが実質的に線状である範囲内で共重合されていてもよい。グリコール成分以外に、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の目的を損なわない程度の少量であればさらに共重合せしめることができる。

【0051】

本発明の場合、ポリエステルとして特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートおよびその共重合体または変性体よりなる群から選ばれた少なくとも一種類の使用が好ましい。本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートとは、酸成分として、テレフタル酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸を少なくとも80モル%以上含有するポリマーである。酸成分については、少量の他のジカルボン酸成分を共重合してもよく、またエチレングリコールを主たるジオール成分とするが、他のジオール成分を共重合成分として加えてもかまわない。

【0052】

本発明で使用するポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1) テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートまたはオリゴマーを得、さらにその後の三酸化アンチモンやチタン化合物を触媒に用いた重縮合反応によってポリマーを得るプロセス、(2) ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の三酸化アンチモンやチタン化合物を触媒に用いた重縮合反応によってポリマーを得るプロセスである。ここでエステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム、チタン等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン化合物を添加する場合もある。前記エステル化あるいはエステル交換反応

は、130～260℃の温度条件下で行い、重縮合反応は高真空下、温度220～300℃で行うのが通常である。リン化合物の種類としては、亜リン酸、リン酸、リン酸トリエステル、ホスホン酸、ホスホネート等があるが、特に限定されず、またこれらのリン化合物を二種以上併用してもよい。また、エステル化あるいはエステル交換から重縮合の任意の段階で必要に応じて酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、核生成剤、表面突起形成用無機および有機粒子を添加することも可能である。

【0053】

本発明で用いられるポリエステルの固有粘度は、製膜性、耐熱性、加水分解性の観点から、0.55～2.0 dl/gが好ましく、0.6～1.4 dl/gがさらに好ましい。

【0054】

本発明でいうポリフェニレンスルフィド (PPS) とは、フェニレンスルフィド成分を好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上含む樹脂である。かかるフェニレンスルフィド成分が80モル%未満では、ポリマーの結晶性や熱転移温度などが低く、PPSの特徴である耐熱性、寸法安定性、機械特性、誘電特性などを損なうことがある。

【0055】

上記PPS樹脂において、繰返し単位の20モル%未満、好ましくは10モル%未満であれば、共重合可能な他のスルフィド結合を含有する単位が含まれていても差し支えない。繰返し単位の20モル%未満、好ましくは10モル%未満の繰返し単位としては、例えば、3官能単位、エーテル単位、スルホン単位、ケトン単位、メタ結合単位、アルキル基などの置換基を有するアリール単位、ビフェニル単位、ターフェニレン単位、ビニレン単位、カーボネート単位などが具体例として挙げられ、このうち一つまたは二つ以上共存させて構成することができる。この場合、該構成単位は、ランダム型またはブロック型のいずれの共重合方法であってもよい。PPSを主成分とする樹脂組成物を樹脂Bとして使用する場合には、PPS成分を60重量%以上含む組成物が好ましい。PPSの含有量が60重量%未満では、該組成物からなるフィルムの機械特性、耐熱性、熱融

着特性、吸湿寸法安定性、誘電特性などを損なう場合があるので注意すべきである。該組成物中の残りの40重量%未満はPPS以外のポリマー、無機または有機のフィラー、滑剤、着色剤などの添加物を含むことができる。さらに、PPS組成物の熔融粘度は、300℃剪断速度2000 sec⁻¹のもとで、500~50000ポイズ、より好ましくは、1000~20000ポイズの範囲が好ましい。

【0056】

本発明でいうPPSは公知の方法により製造できる。例えば、硫化ナトリウムとp-ジクロロベンゼンをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)などのアミド系極性溶媒中で高温高压下で反応させる。必要に応じてトリハロベンゼンなどの共重合成分を含ませることも可能である。重合度調整剤として苛性カリ、カルボン酸アルカリ金属塩などを添加し230~280℃で重合反応させる。重合後にポリマーを冷却し、ポリマーを水スラリーとしてフィルターで濾過後、粒状ポリマーを得る。これを酢酸塩などの水溶液中で30~100℃、10~60分攪拌処理し、イオン交換水にて30~80℃で数回洗浄・乾燥してPPS粉末を得る。この粉末ポリマーを酸素分圧10トール以下、好ましくは5トール以下でNMPにて洗浄後、30~80℃のイオン交換水で数回洗浄し、5トール以下の減圧下で乾燥する。かくして得られたポリマーは実質的に線状のPPSポリマーであり、しかも該PPS樹脂の熔融結晶化温度 T_{mc} は160~190℃の範囲にあるので安定した延伸製膜が可能になる。もちろん必要に応じて、他の高分子化合物や酸化珪素、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、架橋ポリエステル、架橋ポリスチレン、マイカ、タルク、カオリンなどの無機、有機化合物や熱分解防止剤、熱安定剤、酸化防止剤などを添加してもよい。

【0057】

本発明のフィルムの長手方向および幅方向の熱膨張係数は、回路材料等への用途展開の観点から、3 ppm/℃以上、45 ppm/℃以下であることが好ましい。熱膨張係数が3 ppm/℃未満であったり、45 ppm/℃を越えたりすると、回路材料用途等で加工時に熱変形してカールし易くなるので注意すべきである。フィルムの熱膨張係数は、5 ppm/℃以上、35 ppm/℃以下がより好

ましく、 $10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以上、 $30 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ 以下が最も好ましい。

【0058】

本発明のフィルムの長手方向の 150°C 熱収縮率は、フィルムを加工する際の変形抑止および平面性保持の観点から、 1.0% 未満であることが好ましく、 0.5% 以下がさらに好ましい。熱収縮率が 1.0% を越えると、平面性悪化等の問題が発生し易くなる。

【0059】

本発明のフィルムの長手方向および幅方向のヤング率は、 2 GPa 以上、 7 GPa 以下であることが好ましい。ヤング率が 2 GPa 未満であると、腰がないため、取扱い難くなる場合があり、一方、これとは逆に 7 GPa を越えると、変形・カールが起こりやすくなるので注意すべきである。フィルムのヤング率は、 2.5 GPa 以上、 6 GPa 以下が好ましく、 3 GPa 以上、 5 GPa 以下がさらに好ましい。

【0060】

本発明のフィルムの表面粗さは、フィルム中に無機粒子や有機粒子などを添加することにより調整できる。これらの添加粒子の粒径、配合量、形状などは、フィルム各用途で要求される表面粗さに応じて適宜選択することが可能である。ちなみに、平均粒子径としては $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、添加量としては 0.001 重量%以上、 3 重量%以下が好ましい。また、使用する添加粒子は、1種類でもよいが、平均粒子径の異なる粒子を2種類以上を組み合わせで添加してもよい。

【0061】

無機粒子の具体例として、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの酸化物、カオリン、タルク、モンモリナイトなどの複合酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムなどのチタン酸塩、リン酸カルシウムなどのリン酸塩などが用いることができる。これらに限定されるわけでない。酸化ケイ素は真球状でも多孔質であつてもよい。

【0062】

また、有機粒子の具体例としては、ポリスチレンもしくは架橋ポリスチレン粒子、スチレン・アクリル系及びアクリル系架橋粒子、スチレン・メタクリル系架橋粒子などのビニル系粒子、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド、シリコン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粒子を用いることができるが、これらに限定されるものでなく、粒子を構成する部分のうち少なくとも一部がフィルムを構成する樹脂に対して不溶の有機高分子微粒子であれば如何なる粒子でもよい。

【0063】

本発明のフィルムには、フィルム表面の突起形成のための上記無機粒子や有機粒子以外に、その他の各種添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤および結晶核剤などを本発明の効果が損なわれない程度の少量であれば添加することができる。

【0064】

本発明の二軸配向積層フィルムの厚みは、 $0.5\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ の範囲でフィルムの用途に応じて適宜調整できる。磁気テープ用途では、 $2.0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、コンデンサー用途では、 $0.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、回路材料用途では、 $12\mu\text{m}\sim 250\mu\text{m}$ 、電気絶縁材料用途では、 $75\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ が好ましい。

【0065】

次いで、本発明の二軸配向積層フィルムを製造する方法について、液晶性ポリエステル（“上野 LCP” 5000、上野製薬（株）製、融点 280°C ）とポリエチレンテレフタレート（PET）のブレンド物（樹脂 A）からなるフィルム A 層の両外面に、ポリエチレンテレフタレート（樹脂 B）からなる B 層を積層させた二軸配向積層フィルムの製造を例にとって説明するが、本発明は、下記の記載に限定されないことは無論である。

【0066】

本発明では、まず、上記液晶性ポリエステル（以下、液晶ポリマーという）と PET とを二軸混練押出機に投入し、液晶ポリマーと PET の重量分率が $95/5\sim 50/50$ のブレンド原料 1 を作成するのが好ましい。液晶ポリマーと PET からなる樹脂組成物の混合・混練方法は、特に限定されることはなく各種混合・混練手段が用いられる。例えば、各々別々に熔融押出機に供給して混合しても

よいし、また、予め紛体原料のみをヘンシェルミキサー、ボールミキサー、ブレンダー、タンブラー等の混合機を利用して乾式予備混合し、その後、熔融混練機にて熔融混練することでもよい。その後、前記ブレンド原料1を、PETおよび必要に応じてこれらの回収原料と共に押出機に投入して、液晶ポリマーの重量分率を下げて、目的とするフィルム層Aの組成とし、これを層A用の樹脂原料とすることが、フィルムの品質、製膜性の観点で好ましい。上記A層用樹脂原料を作成する場合、フィルム中への異物混入を可能な限り低減させるために、熔融押出工程で樹脂をフィルトレーションすることも好ましく行うことができる。フィルトレーションに用いる異物除去フィルターの種類や条件については特に限定するものではない。

【0067】

上記の好ましい製造法についてのより具体的な条件は以下のとおりである。

【0068】

まず、液晶ポリマーペレットとPETペレットとを、一定の割合で混合して、280～320℃に加熱されたベント式の2軸混練押出機に供給し、熔融混練してブレンドチップを得る。このときのベント式二軸押出機は、分散不良物を低減させる観点から、二軸3乗タイプのスクリュウを装備したものが好ましく、そのときの滞留時間は1～5分の範囲が好ましい。

【0069】

その後、上記ペレタイズ作業により得られた、液晶ポリマーとPETからなるブレンドチップ1、PET、および必要に応じて製膜後の回収原料を一定の割合で適宜混合して樹脂Aとし、180℃で3時間以上真空乾燥した後、270～320℃の温度に加熱された押出機1に投入する。一方、押出機2には、PETおよび必要に応じて適宜粒子を混合した原料（樹脂B）を乾燥した上で投入する。その後、押出機1、2を経た熔融ポリマーをフィルター内を通過させた後、その熔融体をピノールを用いて合流させて3層積層（B/A/B）し、その後、Tダイを用いてシート状に吐出し、このシート状物を表面温度20～70℃の冷却ドラム上に密着させて冷却固化し、実質的に無配向状態の未延伸フィルムを得る。

【0070】

次に、この未延伸フィルムを二軸延伸し、配向せしめる。延伸の方法としては、逐次二軸延伸または同時二軸延伸法を用いることができる。

【0071】

二軸延伸の条件は特に限定されず、フィルムの長手方向および幅方向に一段階もしくは二段階以上の多段階で1.2～6.0の倍率、好ましくは2.5～4.5の倍率で延伸する。延伸温度は90～180℃の範囲であればよく、B層を構成する樹脂Bのガラス転移温度(T_g)以上(T_g+40℃)以下の範囲で長手方向及び幅方向に二軸延伸を行なうことが好ましい。さらに必要に応じて再延伸を行なってもよい。延伸の方式、温度にもよるが、ヤング率、厚み方向の屈折率を本発明で開示する好ましい範囲にし、本発明のフィルムを得る観点から、延伸倍率は、長手方向、幅方向共に2.5～5.5倍程度に設定するのがより好ましい。延伸後の熱処理は、温度150℃以上、樹脂Bの融点以下の温度、好ましくは200～245℃で0.3～30秒間熱処理することが好ましい。さらに、熱処理時および／または熱処理後フィルムを冷却する段階で、幅方向および／または長手方向に1～9%の弛緩処理を加えることが本発明の二軸配向フィルムを得る上で有効である。本発明では、製膜したフィルムを50～120℃の温度条件下で5分～500時間、エージング処理することも好ましく行うことができる。

【0072】

(物性の測定方法ならびに効果の評価方法)

特性値の測定方法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

(1) ポリエステルの固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から、下式で計算した値を用いた。すなわち、

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ であり、Cは、溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量(g/100ml、通常1.2)、Kはハギンス定数(0.343とする)である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。単位は[d l/g]で示す。

【0073】

(2) ガラス転移温度、融解温度

疑似等温法にて下記装置および条件で比熱測定を行い、JIS K7121に従って決定した。

装置 : T A I n s t r u m e n t 社製温度変調 D S C

測定条件:

加熱温度 : 270 ~ 570 K (RCS 冷却法)

温度校正 : 高純度インジウムおよびスズの融点

温度変調振幅: ±1 K

温度変調周期: 60 秒

昇温ステップ: 5 K

試料重量 : 5 mg

試料容器 : アルミニウム製開放型容器 (22 mg)

参照容器 : アルミニウム製開放型容器 (18 mg)

尚、ガラス転移温度は下記式により算出した。

ガラス転移温度 = (補外ガラス転移開始温度 + 補外ガラス転移終了温度) / 2

【0074】

(3) A層における網目構造、線状構成要素の径、空隙率、A層の厚み比率

フィルムサンプルのA層において、フィルム表面と平行に切断し、A層の切断平面とし、透過型電子顕微鏡で観察し、網目構造の有無を判定する。その切断平面に網目構造が観察される場合、この切断平面に現れた網目構造を形成する線状構成要素のうち無作為抽出した100部位について短径 D_i を測定し、次式から平均径 D を求め、線状構成要素の径とした。

$$D = \sum D_i / 100$$

ここで D_i は線状構成要素の短径(測定値)である。

【0075】

A層中の空隙率は、透過型電子顕微鏡写真による画像をイメージアナライザーソフトで解析して求める。

また、フィルムサンプルをフィルムの長手方向かつ厚み方向に切断し、その切断面の透過型電子顕微鏡写真を撮り、A層の厚みを求め、フィルム全体の厚みに

対するA層の厚み比率を算出する。

【0076】

以上の測定において、フィルムサンプルは、適宜、樹脂に包埋して観察することができる。また、フィルムサンプルにもよるが、フィルムA層以外の層が透明である場合には、光学顕微鏡などの簡易装置を用いてフィルム表面から網目構造の有無を観察して判定し、線状構成要素の径、空隙率を求めることも可能である。

上記顕微鏡観察は、フィルムサンプルにもよるが、100～100万倍の倍率範囲で適宜選択して観察すればよい。本発明では、まず50倍～1万倍程度の低倍率で観察し、網目構造の有無を判定するのが好ましいが、これに限定されない。なお、後述する実施例・比較例では光学顕微鏡で1000倍で観察した。

【0077】

(4) フィルムのヤング率

ASTM-D882に規定された方法に従って、インストロンタイプの引張試験機を用いて測定した。測定は下記の条件で行った。

測定装置：オリエンテック（株）製フィルム強伸度自動測定装置

“テンシロンAMF／RTA-100”

試料サイズ：幅10mm×試長間100mm、

引張り速度：10mm／分

測定環境：温度23℃、湿度65％RH

【0078】

(5) フィルムの熱収縮率

JIS C2318に従って、下記条件にて熱収縮率を測定した。

試料サイズ：幅10mm、標線間隔200mm

測定条件：温度150℃、処理時間30分、無荷重状態

熱収縮率は次式より求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = [(L_0 - L) / L_0] \times 100$$

L₀：加熱処理前の標線間隔

L：加熱処理後の標線間隔

【0079】

(6) フィルムの熱膨張係数

下記の条件にてフィルムの長手方向および幅方向に測定する。

測定装置 : 島津 TMA-50

試料サイズ : 幅 4 mm、長さ 20 mm

測定条件 : 荷重を 3 g に設定し、10℃/分で常温から 170℃に昇温し、10分間保持して、次いで 40℃まで降温して 20分間保持する。

熱膨張係数は 150℃から 50℃までの降温過程における平均の傾きから求める。

【0080】

(7) フィルムの寸法安定性

JIS C6472 に記載の銅貼りポリイミドフィルムのフィルム側に、測定対象フィルムを汎用塩化ビニル系樹脂と可塑剤からなる接着剤により貼り合わせ、温度 160℃、圧力 30 kg/cm²、時間 30 分の条件でロールを用いて圧着する。得られた圧着フィルムから切り出した試料寸法が 25 cm × 25 cm の試料を定盤上に置き、その状態で 4 隅のカール状態を観測し、4 隅の反り量 (mm) の平均値を求めて、下記の基準に従って評価した。◎と○が合格である。

◎: 反り量が 5 mm 未満

○: 反り量が 5 mm 以上、10 mm 未満

×: 反り量が 10 mm 以上

【0081】

(8) 溶融押出時のポリマーの滞留時間

押出機の供給部にトレーサーとしてカーボンブラックを 1 重量% 添加し、押出機、短管、フィルターを経て T ダイの先端からトレーサーが吐出してくる様子を観察する。この時、押出機の供給部にトレーサーを供給した時刻を t_1 、カーボンブラックが口金から吐出し始め、その後、消えた時刻を t_2 とし、 $(t_2 - t_1)$ を滞留時間 (分) とした。カーボンブラックが消えたか否かの判断はキャストフィルム中央部の全光線透過率の測定により行った。下記関数 F が 0.98 になった時刻 t を t_2 とした。

【0082】

$$F = \frac{\text{(カーボンブラック投入後の時刻 } t \text{ のキャストフィルムの全光線透過率)}}{\text{(カーボンブラック投入前のキャストフィルムの全光線透過率)}}$$

尚、全光線透過率の測定は日立製作所製の分光光度計 U-3410 を用いて行い、波長 550 nm の光による全光線透過率を採用した。

【0083】

(9) 製膜時の破れ頻度

製膜に伴うフィルム破れを観察して、次の基準で判定した。

- ◎：フィルム破れが皆無である場合
- ：フィルム破れが極くまれに生じる場合
- △：フィルム破れが時々生じる場合
- ×：フィルム破れが頻発する場合

【0084】

【実施例】

以下に、本発明を実施例と比較例に基づいて説明する。

【0085】

(実施例 1)

ジメチルテレフタレート 100 重量部とエチレングリコール 60 重量部の混合物に、エステル交換反応触媒として酢酸カルシウムを添加し、加熱昇温してメタノールを留出させてエステル交換反応を行った。次いで、該エステル交換反応生成物に、重合触媒として三酸化アンチモン、熱安定剤としてリン酸を加え重縮合反応槽に移送した。次いで、加熱昇温しながら反応系内を徐々に減圧し、290℃減圧下で内部を攪拌しメタノールを留出させながら重合し、固有粘度 0.62 のポリエチレンテレフタレート (PET) を作製した。

【0086】

次いで、得られた PET チップ 50 重量部と上野製薬 (株) 製の液晶性ポリマー (“上野 LCP” 5000) 50 重量部を 180℃で 3 時間真空乾燥した後、290℃に加熱された同方向ベント式二軸混練押出機 (スクリュー直径 25 mm、スクリュー長さ/スクリュー直径 = 28) に投入し、滞留時間 2 分で溶融押出

してストランド状に吐出し、冷水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレン
ドチップを得た。

【0087】

次いで、上記の無粒子のPETチップに、平均径 $2.5\mu\text{m}$ の凝集シリカ粒子
を0.1重量%の割合になるように、粒子マスターを配合して樹脂Bとし、18
0℃で3時間真空乾燥した後、280℃に加熱された押出機Iに供給した。また
、一方、上記のPET/LCP (50/50重量%)のブレンドチップを樹脂A
とし、180℃で3時間真空乾燥した後、280℃に加熱された押出機IIに供給
した。次いで、これらの2台の押出機で熔融したポリマーをそれぞれフィルタ
ーで濾過した後、3層用の矩形の合流ブロック（フィードブロック）を使用して、
B/A/Bの3層積層とした。合流ブロックを通過させるポリマー流量は、二軸
延伸・熱処理後の最終フィルムの積層比が $B/A/B=1/1/1$ となるように
、各層の厚さをそれぞれのラインに設置されたギヤポンプの回転数を調節し、押
出量を制御することによって合わせた。このように熔融ポリマーを3層積層状態
にして熔融押出した後、表面温度25℃のキャストドラムに静電荷を印加させな
がら密着冷却固化し、ドラフト比（口金スリット間隙/未延伸フィルム厚さの比
）8で引き取って未延伸積層フィルムを作製した。

【0088】

この未延伸フィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、
ロールの周速差を利用して、100℃の温度でフィルムの縦方向に3.5倍の倍
率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンター
に導き、延伸温度105℃、延伸倍率3.7倍でフィルムの幅方向に延伸を行い
、引き続いて235℃の温度で3秒間熱処理を行った後、150℃にコントロー
ルされた冷却ゾーンで横方向に3%弛緩処理を行い、その後、100℃にコント
ロールされた冷却ゾーンで横方向に1%弛緩処理を施し、その後、室温まで冷却
した後、フィルムエッジを除去し、厚さ $50\mu\text{m}$ （A層およびB層の各層毎の厚
みは $16.7\mu\text{m}$ ）の二軸配向積層フィルムを作製した。

【0089】

ここで得られたフィルムの構成と物性を表1に示す。本実施例のフィルムは、

液晶ポリマーを含有する樹脂AからなるA層が網目構造を有しており、熱膨張係数が小さく、腰も小さい、回路材料として使用する際の寸法安定性にも優れていた。網目構造を形成する線状構成要素であるフィブリルの平均径は $3.5\mu\text{m}$ であり、フィルムの総厚みに対するA層の厚みは33%であった。また、本実施例のフィルムは製膜時にフィルム破れもなく、生産性も良好であった。

【0090】

(実施例2)

3層積層フィルムの厚み比率を変更した以外は、実施例1と同様に製膜し、厚み $50\mu\text{m}$ の二軸配向積層フィルムを作製した(A層厚み: $25\mu\text{m}$ 、B層の各層厚み $12.5\mu\text{m}$)。

【0091】

(実施例3)

樹脂Aを構成する液晶性ポリマーとして、下記組成の液晶性ポリエステル1(融点 265°C 、分子量18000)(LCP1)を使用し、樹脂A中のPET/LCP1の重量分率を30/70と変更した以外は実施例1と同様に製膜し、厚み $50\mu\text{m}$ の二軸配向積層フィルムを作製した。

【0092】

<液晶性ポリエステル1の共重合組成>

	共重合モル比
p-ヒドロキシ安息香酸	72.5
4、4'-ジヒドロキシビフェニル	7.5
エチレングリコール	20.0
テレフタル酸	27.5

【0093】

(実施例4)

東レ(株)製の線状PPS樹脂(“ライトン”T1881)50重量部と上野製薬製の液晶性ポリマー(“上野LCP”5000)50重量部を 180°C で3時間真空乾燥した後、 305°C に加熱されたベント付き同方向回転式二軸混練押出機(スクリュー直径 25mm 、スクリュー長さ/スクリュー直径=28)に投

入し、滞留時間 90 秒で熔融押出してストランド状に吐出し、冷水で冷却した後、直ちにカッティングしてブレンドチップを作製した。

【0094】

東レ（株）製の線状 PPS 樹脂（“ライトン” T1881）に、平均粒径 $0.7\ \mu\text{m}$ のシリカ粉末 0.2 重量%、ステアリン酸カルシウム 0.05 重量% を添加し均一に分散配合させた原料を樹脂 B とし、 180°C で 3 時間真空乾燥した後、 295°C に加熱された押出機 I に供給した。また、一方、上記の PPS/LCP（50/50 重量%）のブレンドチップを樹脂 A とし、 180°C で 3 時間真空乾燥した後、 300°C に加熱された押出機 II に供給した。次いで、これらの 2 台の押出機で熔融したポリマーをそれぞれフィルターで濾過した後、3 層用の矩形の合流ブロック（フィードブロック）を使用して、B/A/B の 3 層積層とした。合流ブロックを通過するポリマー流量は、二軸延伸・熱処理後の最終フィルムの積層比が B/A/B = 1/1/1 となるように、各層の厚さをそれぞれのラインに設置されたギヤポンプの回転数を調節し、押出量を制御することによって合わせた。このように熔融ポリマーを 3 層積層状態にして熔融押出した後、表面温度 25°C のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、ドラフト比（口金スリット間隙/未延伸フィルム厚さの比）5 で引き取って未延伸積層フィルムを作製した。

【0095】

この未延伸フィルムを、加熱された複数のロール群からなる縦延伸機を用い、ロールの周速差を利用して、 105°C の温度でフィルムの縦方向に 3.1 倍の倍率で延伸した。その後、このフィルムの両端部をクリップで把持して、テンターに導き、延伸温度 115°C 、延伸倍率 3.2 倍でフィルムの幅方向に延伸を行い、引き続いて 255°C の温度で 3 秒間熱処理を行った後、 150°C にコントロールされた冷却ゾーンで横方向に 4% 弛緩処理を行い、その後、 100°C にコントロールされた冷却ゾーンで横方向に 1% 弛緩処理を施し、その後、室温まで冷却した後、フィルムエッジを除去し、厚さ $50\ \mu\text{m}$ （A 層および B 層の各層毎の厚み $16.7\ \mu\text{m}$ ）の二軸配向積層フィルムを作製した。

【0096】

ここで得られたフィルムの構成と物性を表1に示す。本実施例のフィルムは、液晶性ポリマーを含有する樹脂AからなるA層が網目構造を有しており、熱膨張係数が比較例2で示す単層のPPSフィルムと比較して大幅に小さく、歪も小さい、回路材料として好適な特性を有していた。網目構造を形成する線状構成要素の平均のフィブリル径は $3\mu\text{m}$ であり、フィルムの総厚みに対するA層の厚みは33%であった。また、本実施例のフィルムは製膜時にフィルム破れもなく、生産性も良好であった。

【0097】

(比較例1)

実施例1の樹脂Bのみを使用して単膜のPETフィルムとした以外は実施例1同様に製膜し、厚さ $50\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを作製した。

【0098】

(比較例2)

実施例4の樹脂Bのみを使用して単膜のPPSフィルムとした以外は実施例4同様に製膜し、厚さ $50\mu\text{m}$ の二軸配向フィルムを作製した。

【0099】

(比較例3、4)

樹脂Aのブレンド組成を表1に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様に製膜し、厚さ $50\mu\text{m}$ (A層およびB層の各層毎の厚み $16.7\mu\text{m}$) の二軸配向積層フィルムを作製した。

【0100】

樹脂A中のLCPの重量分率が低過ぎた比較例3の積層フィルムでは、A層中に網目構造が見られず、得られたフィルムの特性も比較例1のPETフィルム対比で大差なかった。

【0101】

LCPの重量分率が高過ぎた比較例4の場合は、フィルム破れが多発したため、安定製膜できず、得られたフィルムはA層中に網目構造が見られず、フィルム表面性が不良であった。

【0102】

【表1】

表 1	積層フィルムの構成					フィルム物性				製膜時の破れ の頻度
	層構成	樹脂 A	樹脂 B	A 層に おける 網目構造	A 層の 厚み比 (%)	ヤング率 (GPa) MD/TD	熱収縮率 (%) MD	熱膨張係数 (ppm/°C) MD/TD	寸法 安定性	
実施例 1	A/B/A	PET/LCP (50/50)	PET	○	33	3.2/3.4	0.4	24/22	◎	◎
実施例 2	A/B/A	PET/LCP (50/50)	PET	○	50	3.0/3.2	0.2	18/17	◎	◎
実施例 3	A/B/A	PET/LCP1 (30/70)	PET	○	33	3.2/3.4	0.4	21/20	◎	○
実施例 4	A/B/A	PPS/LCP (50/50)	PPS	○	33	3.1/3.3	0.3	28/24	◎	◎
比較例 1	A	PET	—	—	—	4.4/4.5	1.6	34/32	×	○
比較例 2	A	PPS	—	—	—	4.2/4.3	1.5	53/52	×	○
比較例 3	A/B/A	PET/LCP (95/5)	PET	×	33	4.2/4.4	1.5	35/31	×	◎
比較例 4	A/B/A	PET/LCP (5/95)	PET	×	33	—	—	—	—	×

樹脂 A の欄のカッコ内にブレンドポリマーの重量分率を示す。

【0103】

【発明の効果】

本発明によると、熱膨張係数、熱収縮率を低減させてフィルムの熱寸法安定性を向上させることができると共に、フィルムの生産性向上を図ることができる。従って、本発明によるフィルムは、熱膨張係数が小さく、熱寸法安定性、表面性および生産性にも優れる高品質のフィルムであり、熱寸法安定性が要求される各種工業材料用途、例えば回路材料、磁気材料、製版・印刷材料等で広く活用が可能であり、その工業的価値は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のフィルムのA層に見られる代表的な網目構造を模式的に示す図である。図中における黒色の太線部分が網目構造を形成する線状構成要素を示す。

【図2】 フィルムA層中に見られる網目構造の顕微鏡写真の例である。

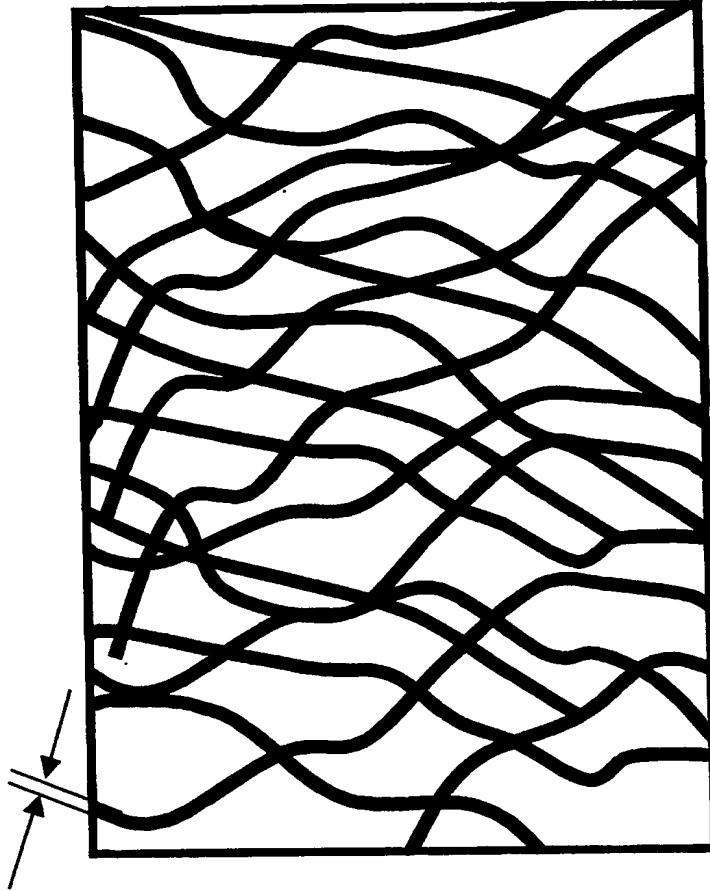
【符号の説明】 D……線状構成要素の径

【書類名】 図面

【図 1】

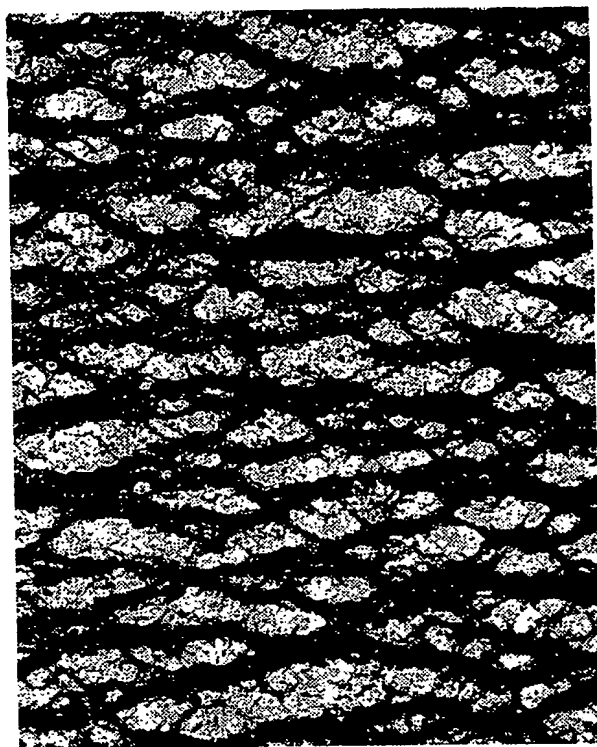
図 1

D: 線状構成要素の径



【図 2】

図 2



20 μm



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱膨張係数が小さく、熱寸法安定性、表面性および生産性にも優れる高品質のフィルムを提供する。

【解決手段】 少なくとも2層からなる二軸配向積層フィルムであって、該フィルムを構成する少なくとも1層が、網目構造を有する層（A層）であるものである。また、A層を形成する樹脂Aは、液晶性ポリマーを20重量%以上、90重量%以下の重量分率で含有する樹脂組成物である。

【選択図】 図2

特願 2 0 0 3 - 0 0 0 2 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 5 9]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 0 月 2 5 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
氏 名	東レ株式会社